# NiTi 合金表面类金刚石膜的表面特征和腐蚀行为

隋解和,吴治,王志学,蔡伟,赵连城

(哈尔滨工业大学,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:采用等离子浸没离子注入和沉积(PIIID)法以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>为等离子源对 NiTi 合金进行表面改性。利用 Raman 光谱 分析膜层结构。采用原子力显微镜和纳米压痕分析涂层前后 NiTi 的表面形貌和力学性能,利用电化学测试、扫描电镜 和原子吸收光谱测试涂层前后基体的耐腐蚀性和 Ni 离子析出。结果表明: NiTi 合金表面的膜层是类金刚石(DLC); 经过 PIIID 处理后,基体表面的粗糙度降低;纳米硬度得到提高;耐腐蚀性能获得明显改善; Ni 离子析出得到有效的 抑制。

关键词:类金刚石; NiTi 形状记忆合金; 等离子浸没离子注入和沉积; 腐蚀行为
 中图法分类号: TG 174.4; TB 37
 文献标识码: A
 文章编号: 1002-185X(2007)02-0255-04

# 1 引 言

NiTi 形状记忆合金由于具有良好的形状记忆效应、超弹性、射线不透性及生物相容性,在生物材料领域有广泛的应用前景。但是,对NiTi合金腐蚀行为研究表明,其抗点蚀能力差<sup>[1~3]</sup>,特别严重的问题是Ni离子的溶出<sup>[4, 5]</sup>。即便Ni是人体的必要元素,但是大量的Ni离子在人体内会引起过敏、毒性甚至是致癌作用。因此,对NiTi合金进行表面处理,来提高其在生物环境中的耐腐蚀性能尤为必要。关于通过表面修饰改善NiTi合金表面耐腐蚀行为已有大量的研究,如离子氮化<sup>[6]</sup>,激光表面处理<sup>[7]</sup>,等离子浸没注入<sup>[8]</sup>和在其表面形成TiN<sup>[9]</sup>,TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>,Ta涂层<sup>[11]</sup>等方法。

近年来,类金刚石(Diamond-like carbon,简称 DLC) 膜以其优异的力学、电学、光学性能和生物相容性、 抗腐蚀性及化学稳定性倍受关注。借助其良好的耐腐 蚀性<sup>[12,13]</sup>和生物相容性<sup>[14,15]</sup>,使其在生物材料表面改 性中越来越受到重视。

为了提高 NiTi 合金的耐腐蚀性和有效抑制 Ni 离 子析出,在 NiTi 合金表面采用等离子浸没离子注入和 沉积方法制备 DLC 涂层。重点研究 DLC 涂层对 NiTi 合金的表面形貌、力学性能和耐腐蚀行为的影响。

# 2 材料和方法

本试验采用等离子浸没离子注入和沉积法在 NiTi 合金表面制备 DLC 涂层,试样镀膜前均经机械抛光处 理, 抛光后试样分别经分析纯丙酮、酒精介质超声波 振荡清洗 20 min, 干燥后立即装入真空室固定于工作 台上。当本底真空为 5×10<sup>-3</sup>Pa 后通入高纯氩气, 对基 体施加脉冲负偏压进行 Ar<sup>+</sup>溅射清洗, 去除吸附层。 Ar<sup>+</sup>溅射清洗过程完成后, 切断高纯氩气通入 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气 体, 开始 DLC 膜沉积过程, 具体的实验参数见表 1。

表 1 等离子浸没注入和沉积制备 DLC 膜的工艺参数 Table 1 Specification for DLC film prepared by plasma

 	 Property and the second	

initier ston fon implantation and deposition of		
Parameter	Value	
Working pressure/Pa	1.5×10 <sup>-2</sup>	
Pulse frequency/Hz	100	
Substrate temperature/°C	< 100	
RF power/W	600	
Pulse duration time/µs	60	
Time/h	2	
Bias voltage/kV	25	

采用 JY-T64000 型 Raman 光谱仪对 DLC 膜进行 化学结构分析,激光波长为 514.5 nm。采用 Digital Instruments Inc(DI Inc)原子力显微镜研究涂层前后 NiTi 合金的表面形貌特征和表面粗糙度。采用 MTS Nano Indenter XP 纳米压痕硬度计测定涂层前后 NiTi 合金表面的硬度。对涂层前后 NiTi 合金进行动电位极 化测试。数据由计算机采集处理,参比电极为 Ag/ AgCl,辅助电极为 Pt 片。将试样浸入 pH 值为 7.4 的 Hank's 溶液中 (Hank's 溶液的成分见表 2),在开路状

收到初稿日期: 2005-11-07; 收到修改稿日期: 2006-03-20

**作者简介:** 隋解和, 男, 1979 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院材料物理与化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86412505, E-mail: suijiehe@hit.edu.cn

态下放置 0.5 h 后开始动电位极化。为了进一步揭示涂 层前后 NiTi 合金的腐蚀行为,采用扫描电镜观察其腐 蚀后的表面形貌。为了研究 DLC 涂层对 NiTi 合金 Ni 离子析出的影响,将试样浸泡在 Hank's 溶液中, 10 d 后采用原子吸收光谱测试其 Ni 离子的溶出量。

表 2 Hank's 溶液的化学成分 Table 2 Chemical component of Hank's solution

Component	Concentration/g·L <sup><math>-1</math></sup>		
NaCl	8		
KCl	0.4		
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.06		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.06		
NaHCO <sub>3</sub>	0.35		
Glucose	1.0		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.6		
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.1		
CaCl <sub>2</sub>	0.14		

# 3 结果与讨论

## 3.1 Raman 光谱

激光拉曼光谱是用来分析碳类材料结构的最直接 的手段。在拉曼光谱中完全由 sp<sup>3</sup> 键组成的金刚石在 1332 cm<sup>-1</sup> 附近有惟一的特征峰,而完全由 sp<sup>2</sup> 键组成 的大尺寸单晶石墨在 1580 cm<sup>-1</sup> 处出现一锐峰称为 G (Graphic)峰,当长程有序被打破时,多晶石墨的第 2 个峰出现在 1350 cm<sup>-1</sup> 处,称为 D(Disorder)峰。类金 刚石膜的主要特征是在 1100 cm<sup>-1</sup>~1700 cm<sup>-1</sup>之间有一 宽峰,类金刚石膜的宽峰可以利用 Gauss 函数分解为 2 个峰,即 1570 cm<sup>-1</sup> 附近的 G 峰和 1360 cm<sup>-1</sup> 附近的 D 峰,2 峰的相对强度之比 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub>可以当作估算 sp<sup>3</sup> 键 含量的参数,较小的比值意味着膜中有较多的 sp<sup>3</sup> 键 组元。图 1 为 NiTi 合金表面碳膜的 Raman 光谱。以 2 个 Gauss 函数对 DLC 膜的 Raman 光谱进行了拟合,



图 1 NiTi 合金表面碳膜的 Raman 光谱



图中实测谱线下方位于高波数和低波数的 2 个拟合的 Raman 峰,即为相对应的 G 峰和 D 峰。该涂层 Raman 光谱的特征与类金刚石膜的 Raman 特征谱一致<sup>[16]</sup>, 所以证实了采用等离子浸没注入和沉积法在 NiTi 合 金表面制备的碳膜是类金刚石。

### 3.2 表面形貌

图 2 为镀膜前后 NiTi 合金表面的三维形貌。从图 中可以清楚地看出,四方岛均匀地分布在 NiTi 合金表 面。究其原因可能是:形核核心均匀的分布在基体表 面,随着试验的进行,这些核心逐渐长大,后来互相 搭连,最终形成图 2b 的形貌。由于高的脉冲电压,溅 射使其表面光滑的作用大于注入使其表面粗糙的作 用,所以基体表面的粗糙度从 8.8 nm 降低到 6.2 nm。



Fig.2 Surface morphology of the DLC uncoated (a) and coated (b) NiTi alloy

#### 3.3 纳米硬度

表 3 列出了涂层前后 NiTi 合金表面的纳米硬度。 从表中可以看出, DLC 涂层使 NiTi 合金的表面硬度 得到明显的提高。

# 3.4 动电位极化

图 3 示出了涂层前后 NiTi 合金在 Hank's 溶液中 的动电位极化曲线。各试样的自然腐蚀电位 *E*<sub>corr</sub>,点 蚀击穿电位 *E*<sub>brk</sub>和击穿电流密度 *I*<sub>brk</sub>结果列于表 4。动 电位极化结果表明,沉积了金刚石膜试样上的自然腐 蚀电位和点蚀击穿电位值均高于基体试样的自然腐蚀 电位和点蚀击穿电位,特别是击穿电流竟然低了1个数量级。由此可以说明类金刚石膜明显地提高了NiTi 合金在 Hank's 溶液中的耐腐蚀能力。

表 3 ]	DLC 涂层前后 NiTi 合金的硬度和 Ni 离子析出量
Table 3	Hardness and Ni ion release content of the DLC
	coated and uncoated NiTi alloys

Sample	Hardness/GPa	Ni ion release/µg
The uncoated sample	3.4	7.4
The coated sample	6.9	Not detected





Fig.3 The potentiodynamic polarization curves of the DLC coated and uncoated NiTi alloys in Hank's solution

表 4	涂层前后	NiTi	合金动点位极化曲线的具体结果
Table 4	Results	from	the potentiodynamic polarization
		C /1	

Sample	$E_{\rm corr}/{\rm mV}$	$E_{\rm brk}/{ m mV}$	$I_{\rm brk}/{\rm A}\cdot{\rm cm}^{-2}$
The uncoated sample	-195	230	$6.69 \times 10^{-6}$
The coated sample	63	1121	$6.79 \times 10^{-7}$

图 4 为涂层前后 NiTi 合金经过阳极极化腐蚀后的 表面形貌。照片表明,涂类金刚石膜试样上仅有少量 小而浅的点蚀坑,而基体试样表面被腐蚀成大而深的 浸蚀坑。分析其原因是试样在 Hank's 溶液的侵蚀下, 活性 CI 优先吸附在基体表面膜上,替代了表面膜中的 氧,生成可溶性的氯化物,局部发生阳极溶解而出现 蚀坑;当在基体试样上涂类金刚石膜后,由于类金刚 石膜取代了氧化膜层,从而显著提高基体的抗点蚀能 力。扫描照片和动电位扫描实验结果都说明类金刚石 膜明显提高了 NiTi 合金的抗点蚀能力。

类金刚石涂层能够显著地提高 NiTi 合金的耐腐 蚀性,究其原因可能是:首先,相对于 NiTi 合金, DLC 膜具有很高的电阻率,所以降低了电化学腐蚀所 需要的电子交换几率<sup>[9]</sup>;其次,由于高的脉冲电压, 所以在膜层和基体之间会形成混合层,该混合层会对 提高 NiTi 合金的耐腐蚀性能和抑制 Ni 离子溶出做出 贡献;最后,DLC 膜的非晶结构对提高 NiTi 合金耐 腐蚀性也起到了一定的作用。



图 4 NiTi 合金动电位极化后的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of NiTi alloys after the potentiodynamic polarization test in Hank's solution a) the uncoated,b) the coated

#### 3.5 Ni 离子的析出

表 3 同时也示出了涂层前后 NiTi 合金在 Hank's 溶液中浸泡 10 d 后的 Ni 离子析出量。从表中可以看 出,微量的 Ni 离子 (7.4 μg)从基体中溶出,然而, 涂有 DLC 的 NiTi 合金没有测试到 Ni 离子。这种具 有毒性的 Ni 离子没有析出对人体是有益的。Ni 离子 之所以没有析出是因为 DLC 作为基体和腐蚀液的阻 挡层,所以能够有效地抑制 Ni 离子的析出。

# 4 结 论

1) 采用等离子浸没离子注入和沉积法成功地在 NiTi 合金表面制备了致密的 DLC 膜;

2) LC 膜提高了 NiTi 合金表面的硬度,同时也降低了其表面粗糙度;.

3) LC 膜明显地提高了 NiTi 合金的耐腐蚀性和有效地抑制了 NiTi 合金的 Ni 离子溶出。

#### 参考文献 References

- Rondelli G, Vicentini B, Cigada A. Corros Sci[J], 1990, 30: 805
- [2] Wang Xiaoxiang(王小祥), Li Xiaohe (李小河), Cao Zheng-

wang(曹征旺) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(5): 54

- [3] Liang Chenghao(梁成浩), Chen Wan(陈 婉) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 135
- [4] Remes A, Williams D F. Biomaterials[J], 1992, 13: 731
- [5] Takamura K, Hayashi K et al. J Biomed Mater Res[J], 1994, 28: 583
- [6] Starosvetsky D, Gotman I. Biomaterials[J], 2001, 22: 1853
- [7] Cui Z D, Man H C, Yang X J. Appl Surf Sci[J], 2003, 208~209: 388
- [8] Tan L, Dodd R A, Crone W C. Biomaterials[J], 2003, 24: 3931
- [9] Liu J X, Yang D Z, Shi F et al. Thin Solid Films[J], 2003, 429:

225

- [10] Starosvetsky D, Gotman I. Biomaterials[J], 2001, 22: 1853
- [11] Cheng Y, Cai W, Gan K Y et al. Surf Coat Technol[J], 2004, 176: 261
- [12] Dorner-Reisel A, Schurer C, Irmer G, Muller E. Surf Coat Technol[J], 2004, 177~178: 830
- [13] Kim H G, Ahn S H, Kim J G et al. Diam Relat Mater[J], 2005, 14: 35
- [14] Grill A. Diam Relat Mater[J], 2003, 12: 166
- [15] Huang Liye(黄立业), Xu Kewei(徐可为) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(15): 357
- [16] Robertson J. Mater Sci Eng[J], 2002, 37: 129

## Surface Characteristics and Corrosion Behavior of DLC Film on NiTi Alloys

Sui Jiehe, Wu Ye, Wang Zhixue, Cai Wei, Zhao Liancheng

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films were fabricated on NiTi alloys using plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID). The surface morphology and roughness were analyzed by atomic force microscopy (AFM). The film microstructure and hardness were characterized by Raman scattering spectroscopy and nano-indentation system, respectively. The corrosion resistance in Hank's solution was evaluated by mean of potentiodynamic polarization techniques. The surface morphology of the samples was observed using scanning electron microscopy (SEM) after potentiodynamic polarization tests. The Ni ions release from the NiTi alloys was measured by atomic absorption spectroscopy (AAS). It is shown that the roughness and hardness of the NiTi alloys is reduced and increased by DLC film, respectively. The DLC films markedly improve the corrosion resistance of the NiTi alloys and effectively prevent the Ni ions dissolution from the substrate.

Key words: diamond-like carbon; NiTi shape memory alloys; plasma immersion ion implantation and deposition; corrosion resistance

Biography: Sui Jiehe, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P.
 R. China, Tel: 0086-451-86412505, E-mail: suijihe@hit.edu.cn